

RESIST REMOVING METHOD AND RESIST STRIPPING SOLUTION

Patent number: JP9043857
Publication date: 1997-02-14
Inventor: MINAMIHOUNOKI TAKASHI; MATSUZAKI TAKETAKA
Applicant: SHARP KK; TOHO CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: *G03F7/32; G03F7/42; H01L21/027; H01L21/304; G03F7/32; G03F7/42; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42; G03F7/32; H01L21/027; H01L21/304*
- european:
Application number: JP19950190352 19950726
Priority number(s): JP19950190352 19950726

[View INPADOC patent family](#)

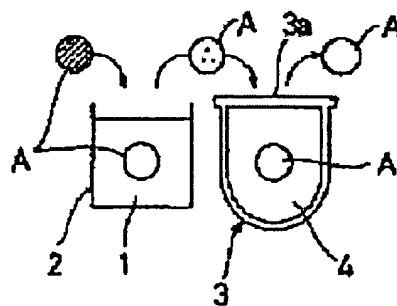
BEST AVAILABLE COPY

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9043857

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high precision resist removal by dissolving the resist applied on a substrate with a stripping agent and cleaning the substrate with a supercritical fluid soluble in the resist and stripping solution.

SOLUTION: A material A to be cleaned (semiconductor substrate) to which the resist is stuck is dipped into the stripping solution 1 of diethylene glycol monomethyl ether heated at 40 deg.C, which is filled in a stripping vessel 2 for 2-3min. In this way, the resist applied on the material A to be cleaned is dissolved. Next, the material A to be cleaned after the resist is dissolved by the stripping solution is housed in a pressure resistant rinse vessel 3 before the vessel 3 is hermetically closed. And the material A to be cleaned is cleaned for 3min while pouring the supercritical carbon dioxide 4. After the cleaning with the supercritical carbon dioxide 4 is completed, the cover 3a of the rinse vessel 3 is opened to leave the inside of the rinse vessel 3 to ordinary temp. and pressure. Then the material A to be cleaned is dried without generating stain since the supercritical carbon dioxide 4 is instantly gasified and vaporized.



Family list

2 family member for:

JP9043857

Derived from 1 application.

[Back to JP9043857](#)

1 RESIST REMOVING METHOD AND RESIST STRIPPING SOLUTION

Publication info: **JP3265340B2 B2** - 2002-03-11

JP9043857 A - 1997-02-14

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43857

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|--------|--------|---------|---------|
| G 0 3 F | 7/42 | | G 0 3 F | 7/42 |
| | 7/32 | | | 7/32 |
| H 0 1 L | 21/027 | | H 0 1 L | 21/304 |
| | 21/304 | 3 4 1 | | 21/30 |
| | | | | 3 4 1 L |
| | | | | 5 7 2 B |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-190352

(22) 出願日 平成7年(1995)7月26日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71) 出願人 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区明石町6番4号

(72) 発明者 南朴木 孝至

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 松崎 威毅

千葉県袖ヶ浦市北袖10番地 東邦化学工業

株式会社千葉研究所内

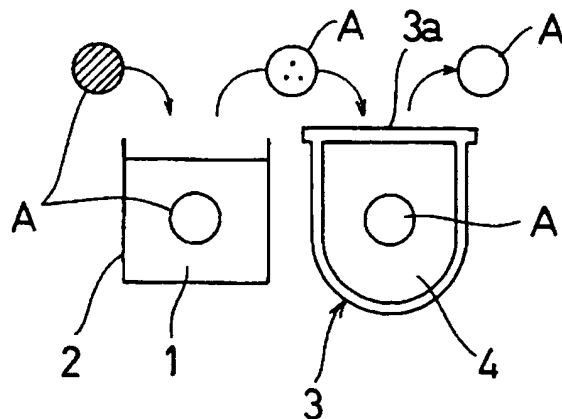
(74) 代理人 弁理士 岡田 和秀

(54) 【発明の名称】 レジスト除去方法およびレジスト剥離液

(57) 【要約】

【課題】 精度の高いレジスト除去を行えるようにする。

【解決手段】 基板A上に塗布したレジストを剥離液1で溶解させたのち、基板Aを、レジストおよび剥離液1に対して溶解性を有する超臨界流体4で洗浄する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に塗布したレジストを剥離液で溶解させたのち、前記基板を、レジストおよび剥離液に対して溶解性を有する超臨界流体で洗浄することを特徴とするレジスト除去方法。

【請求項 2】 前記剥離液として、グリコールエーテル系の有機溶剤を用いることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト除去方法。

【請求項 3】 前記超臨界流体として、二酸化炭素の超臨界流体を用いることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト除去方法。

【請求項 4】 基板に付着したレジストを剥離するレジスト剥離液であって、レジスト剥離後に超臨界流体によりリンスされて、前記超臨界流体中に溶けこむ、グリコールエーテル系有機溶剤を主成分とすることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項 5】 基板に付着したレジストを剥離するレジスト剥離液であって、レジスト剥離後に超臨界流体によりリンスされる、前記超臨界流体との相溶性の良いグリコールエーテル系の有機溶剤を主成分とすることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項 6】 請求項 4 または請求項 5 記載のレジスト剥離液であって、前記有機溶剤はジエチレングリコールモノメチルエーテルであることを特徴とするレジスト剥離液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子や液晶ディスプレイなどの製造工程において、パターン形成用に用いられたレジストを基板から除去する方法、および基板に付着したレジストを剥離するレジスト剥離液に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体基板に対してウェット方式でパターンを形成する際に用い、パターン形成後は不要になるレジストは、従来から、図 3 に示すように、剥離液 10 により溶解させ、その後、剥離液専用のリンス剤 11 とアルコール 12 と超純水 13 とによりリンスを行うことで除去されていた。レジストが除去された被洗浄物（半導体基板）A は更にアルコールのペーパー 14 を用いて乾燥されていた。このようにして用いられるレジストの剥離液 10 としては、従来より各種の有機系或いは無機系の化合物が研究され、用いられてきた。

【0003】剥離液 10 として、実用的に用いられる例としては、従来から、有機系では、有機スルホン酸を主体とする剥離液（特開昭 51-72503 号公報など）があり、アルキレングリコールを主体とするものでは、（特公昭 43-7695 号公報など）に示す剥離液があり、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の高極性溶剤を主体とするものとしては、（特開昭 6

0-66424 号公報、米国特許第 4304681 号の明細書など）に示す剥離液があり、または γ-ブチロラクトン、N-ジメチルフォルムアミド等の極性溶剤とアミノアルコールとの混合物よりなるものとしては、（特開昭 64-81949 号）に示す剥離液がある。このように種々の剥離液が研究、開発されており、それらの中には有効な剥離液も見いだされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、レジストの除去は、剥離液 10 によってレジストを溶解する工程と、剥離液 10 によって溶解されたレジストと剥離液 10 とをリンス剤 11 とアルコール 12 と超純水 13 とによって洗浄する工程と、ペーパー 14 によって乾燥する工程とからなっており、剥離液が高い剥離効果を発揮できるようになっても、洗浄工程や乾燥工程もそれに応じて進歩しなければ、微細化の進んだ半導体の製造工程において精度の高いレジスト除去を行うことができなかった。

【0005】具体的には、

- ・パターン細部に対するリンス剤 11、アルコール 12、および超純水 13 の浸透不足に起因するレジストや剥離液 10 の残存や再付着、
- ・アルコールペーパー 14 を用いた乾燥工程にある程度の時間を要するために、乾燥工程中に被洗浄物 A の表面にシミが発生する、
- といった問題を生じさせていた。

【0006】さらには、従来のレジスト除去方法では、

- ・レジスト溶解、洗浄、乾燥の各工程に多数の処理槽が必要であって、処理設備の設置コストが高くなるうえ、これら設備の設置に大きな面積を必要とする、
- ・引火性の高い有機溶剤を用いるために作業の危険性が高い、
- ・洗浄に高価な超純水を多量に必要とするので、その分処理コストが上昇する、
- ・大量の廃液が発生して、その処理が煩雑となる、
- 等の問題もあった。

【0007】したがって、本発明においては、粘度が低く、対象物に対して浸透しやすい特徴を有する超臨界流体に着目し、この超臨界流体を用いて、精度の高いレジスト除去を達成することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、本発明においては、基板上に塗布したレジストを剥離液で溶解させたのち、前記基板を、レジストおよび剥離液に対して溶解性を有する超臨界流体で洗浄することに特徴を有している。

【0009】超臨界流体とは、次のように定義されている。すなわち、物質には気体と液体とが共存できなくなる固有の最高温度および最高圧力を持っており、それぞれ臨界温度、臨界圧力と呼んでおり、さらには、物質が

3

臨界温度、臨界圧力の状態になる点を臨界点と呼んでいる。超臨界流体とは、物質が臨界点を越えた温度ないし圧力の領域にある状態を称して定義されている。

【0010】このように定義される超臨界流体には、
・気体と液体の中間の性質を有しており、微細な部分にも浸透可能である、
・拡散係数が高く溶解した汚染物を素早く分散することができる、
・常温、常圧にもどすことによりガス状になり、直ちに蒸発乾燥させることができる、
といった特徴を有している。

【0011】このような特徴を有する超臨界流体によって、レジスト溶解済みの基板を洗浄すれば、微細なパターン細部に入り込んだレジストや剥離液にまで超臨界流体が浸透して、残存したり再付着するレジストや剥離液を溶解させることで、これらを洗い流すことができる。さらには、洗浄後、超臨界流体を常温常圧に戻すことで瞬時に蒸発させることができる。

【0012】
【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。まず、本発明のレジスト洗浄方法に適した超臨界流体および剥離液の選定を説明する。

【0013】超臨界流体の選定条件としては、
・安全性が高いこと、
・扱い易い臨界点を有していること、
・安価で経済的であること、
等が挙げられる。これらの諸条件を満たす物質として、二酸化炭素、亜硫酸ガス、亜酸化窒素、エタン、プロパン、フロンガスといった物質が挙げられる。その中でも二酸化炭素（炭酸ガス）が最も適している。これは以下の理由によっている。すなわち、二酸化炭素は生物に対*

4

*してほとんど無害であるうえ、臨界点も31℃、70気圧と比較的扱い易くなっており、さらには、安価で入手が容易な物質である。このような理由により、本実施例では、超臨界流体として二酸化炭素を採用している。しかしながら、上記に掲げた二酸化炭素以外の物質でも超臨界流体の洗浄体として用いることができるのはいうまでもない。

【0014】一方、剥離液の選定条件としては、
・レジストに対する剥離性（溶解性）が高いこと、
・超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性が高いこと、
・安全性が高いこと、
等が挙げられる。これらの諸条件を満たす物質として、グリコールエーテル系（グリコールジエーテル系を含む）、ケトン系、ラクトン系、エーテル系、フォルムアミド系、窒素含有物系の有機溶剤が挙げられる。

【0015】そして、安全性を鑑みて、グリコールエーテル系、エーテル系、窒素含有物系の各溶剤が候補として挙げられる。これらの候補をレジストに対する溶解性（剥離性）、超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性で比較した結果を次の表1に示す。

【0016】なお、レジストに対する剥離性は次のようにして比較した。すなわち、被洗浄物（半導体基板）A上にレジストのみを塗布した試料を、25℃、3分（量産ベースの剥離時間の目標は通常8分）の浸漬条件で各剥離液に浸漬し、レジストの剥離性を比較した。また、超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性は、溶解度を10mol%以上を有し、かつ均一に溶解するものに◎を、溶解度が10mol%以上あるものの均一に溶解しないものに○を、それぞれ記入した。

【0017】

【表1】

| 分 類 | 例 示 物 質 | レジスト溶解性(剥離性) | 超臨界二酸化炭素 |
|------------|---------------------|--------------|----------|
| グリコールエーテル系 | ジエチレングリコールモノメチルエーテル | ◎ | ◎ |
| エーテル系 | テトラヒドロフラン | ◎ | ○ |
| 窒素含有物 | N-メチル2ピロリドン | ◎ | ○ |
| ラクトン系 | γ-ブチロラクトン | ◎ | ○ |

【0018】この表から明らかなように、グリコールエーテル系の有機溶剤がレジスト溶解性（剥離性）、超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性においても優れていることがわかる。

【0019】しかしながら、グリコールエーテル系の有機溶剤は、超臨界二酸化炭素と併用する剥離液として有効な物質であって、表1中に記載された他の物質も、超臨界流体と併用する剥離液として用いることができるのはいうまでもない。

【0020】次に、グリコールエーテル系の有機溶剤の中でどの物質が超臨界二酸化炭素と併用する剥離液とし

て有効であるかを検討した結果を説明する。

【0021】グリコールエーテル系の有機溶剤は次の①式で表される。

【0022】 $R-O(EO又はPO)_n-R' \cdots \textcircled{1}$

この①式では、例えば、

$R: CH_3$ 基

() : $EO = C_2H_4O$

$n: 2$

$R': H$

とした場合には、ジエチレングリコールモノメチルエーテル： $CH_3O(C_2H_4O)_2H$ となる。

【0023】剥離液としての有効性はレジスト溶解性（剥離性）および引火点で判定した。

【0024】また、レジスト溶解性（剥離性）の判定は次のように行った。

【0025】すなわち、判定に供する試料としてA品とB品とを用意した。A品とは、半導体基板にレジストを塗布したのち、紫外線硬化させ、その後、ハロゲン系ガスでドライエッチングを行い、 O_2 ガスでプラズマ処理したものを指している。また、B品とは半導体基板にレジストを塗布したのち紫外線硬化させたものを指してい*10

る。そして、これらA品、B品を 25°C 、3分間で各グリコールエーテル系の各剥離液に浸漬した。

【0026】その判定結果を次の表2に示す。なお、図中◎は完全にレジストが溶解されて剥離していることを示し、○はリフトオフ状態で剥離できていることを示し、△はレジスト残りがあることを示し、×はレジストが全く剥離されていないことを示している。また、引火点は高いほど扱い易いことを示している。

【0027】

【表2】

| R R' | CH ₃ | | | | | | C ₂ H ₅ C ₃ H ₇ | | C ₄ H ₉ | | | | | |
|---------------------------------|-----------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|---|--|-------------------------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|
| | H | | | CH ₃ | | | | | H | | | CH ₃ | | |
| | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 | | | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 |
| EO/PO | n | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂ H ₄ O | 1 | 43 | ○ | ◎ | | | | | 69 | × | ◎ | 85 | × | △ |
| | 2 | 93 | ○ | ◎ | 57 | × | ◎ | | 116 | × | ◎ | | | |
| | 3 | 118 | × | ◎ | | | | | | | | | | |
| | 4~ | | | | 147 | × | × | | | | | | | |
| C ₃ H ₈ O | 1 | 34 | × | ◎ | | | | | 62 | × | ◎ | | | |
| | 2 | | | | 56 | × | × | | 106 | × | △ | | | |
| | 3 | | | | | | | | | | | | | |
| | 4~ | | | | | | | | | | | | | |

【0028】この表から明らかなように、レジストの溶解性（剥離性）、引火点からみて、ジエチレングリコールモノメチルエーテルとトリエチレングリコールモノメチルエーテルとが有効であることがわかり、これらの物質のうち、レジストの溶解性（剥離性）から見てジエチレングリコールモノメチルエーテルの方が優れていることがわかる。なお、これらの物質（ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル）は比較的安価で経済性にも優れていることが知られている。

【0029】このようにして選定した剥離液（ジエチレングリコールモノメチルエーテル）が超臨界二酸化炭素に対してどの程度の溶解性を有するかを測定した結果を図2のグラフに示す。この測定は比較的扱い易い $80 \sim 100 \text{ kg f/cm}^2$ の超臨界二酸化炭素に対して温度を変動させたときの溶解性の変化を示している。

【0030】この図から明らかなように、比較的扱い易い状態である $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \sim 100 \text{ kg f/cm}^2$ の加熱加圧状態の超臨界二酸化炭素に対してジエチレングリコールモノメチルエーテルは、 10 mol\% （この溶解度は高精度の洗浄に必要とされる溶解度の目標値

である）以上の溶解度が得られることがわかる。

【0031】次に、本発明によるレジスト除去方法を図1に基づいて説明する。まず、レジスト付着状態の被洗浄物（半導体基板）Aを、 40°C に加熱されたジエチレングリコールモノメチルエーテルの剥離液1が充填された剥離槽2に3分間浸漬する。これによって被洗浄物Aに塗布されたレジストを溶解させる。ジエチレングリコールモノメチルエーテルは上述したように、レジストの溶解性が高いので、レジストは確実に溶解される。

【0032】剥離液1によってレジストが溶解した被洗浄物Aを耐圧性のリンス槽3に収納したうえでリンス槽3を密封する。そして、リンス槽3に 100 気圧 （ほぼ 100 kg/cm^2 ） 40°C の超臨界二酸化炭素4を注入しながら3分間洗浄する。

【0033】超臨界二酸化炭素4の注入量は、リンス槽3の内容積/min、程度が適当である。また、 100 気圧 、 40°C の超臨界二酸化炭素4は作り易いため、比較的簡単な製造設備でもって超臨界二酸化炭素4を供給することができる。

【0034】 40°C 、 100 気圧 状態の超臨界二酸化炭素4では、ジエチレングリコールモノメチルエーテルの

7

剥離液1に対して18.63mol%という高い溶解度が得られる(図2参照)。また、超臨界二酸化炭素4は、高い浸透性と拡散性を備えている。そのため、超臨界二酸化炭素4は被洗浄物Aに形成したパターンの細部まで浸透して、レジストや剥離液1の洗い出しを行うことができる。したがって、微細なパターンが形成された被洗浄物Aであっても、レジストや剥離液1は精度高く洗浄されることになる。

【0035】超臨界二酸化炭素4による洗浄が終了すると、リンス槽3の蓋3aを開放して、リンス槽3内部を常温常圧に戻す。すると、超臨界二酸化炭素4はほとんど瞬時に気体になって蒸発するので、被洗浄物Aは表面にしみが生じることなく乾燥する。またこのとき、蒸発して拡散する超臨界二酸化炭素体4は生物に対してはほぼ無害であるので、特別な排気設備等を設ける必要はない。

【0036】本発明の剥離効果をさらに向上させるためには、超臨界二酸化炭素4による洗浄作業の前に、ジエチレングリコールモノメチルエーテルの剥離液1'を注入した別の剥離槽2' (図示省略) を用意して、その剥離槽2' に被洗浄物Aを収納して、剥離液1' で被洗浄物Aをリンスするようにしてもよい。このようにすることにより、耐圧性リンス槽3へのレジストの持ち込みを無くして、超臨界二酸化炭素4による被洗浄物Aのリンス効果を高めることができる。なお、この場合、リンスに使用した剥離液1' は剥離槽2に再投入し、レジスト溶解用の剥離液1として再利用することもできる。

【0037】ところで、本発明では、必要に応じて剥離液1にアミン類、界面活性剤等を混入させてもよい。

【0038】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、次のような効果が得られる。

【0039】(1)浸透力、拡散力の高い超臨界流体でレ

8

ジストおよび剥離液を除去洗浄するので、被洗浄物の微細パターン部分でも高精度に除去することが可能となる。

【0040】そのため、今後、半導体デバイス等の集積度が上がるにともなう加工パターンの寸法はますます微細化して加工寸法精度に対する要求が厳しくなる傾向において、本発明のレジスト除去方法は非常に有効となる。

【0041】(2)超臨界流体は瞬間的に乾燥できるので基板表面にシミを発生させることがなくなる。

【0042】(3)超臨界流体を用いる分、取り扱い上、危険である有機溶剤の使用量が減少して、爆発、火災等の危険性が低くなる。

【0043】(4)超臨界流体を用いることで廃液量を減少させることができ、その分、廃液処理コストを低減できる。

【0044】(5)洗浄工程の設備として、最小限超臨界流体用の処理槽だけを用意すればよいので、処理設備の設置コストの低減および装置占有面積の縮小を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るレジスト除去方法を実施する装置を示す図面である。

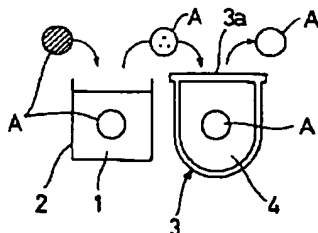
【図2】超臨界二酸化炭素とジエチレングリコールモノメチルエーテルの剥離液との間の溶解度を示す図である。

【図3】従来例のレジスト除去方法を実施する装置を示す図面である。

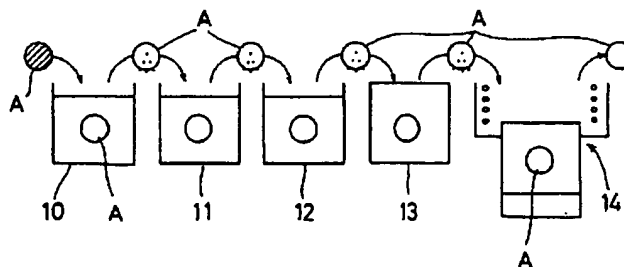
【符号の説明】

1 剥離液
4 超臨界二酸化炭素
A 被洗浄物

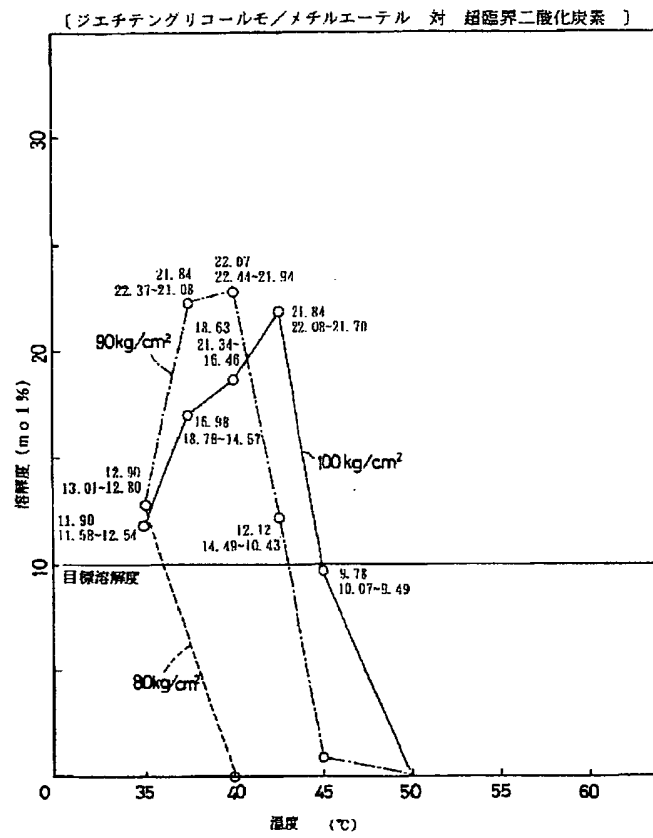
【図1】



【図3】



【図2】



RESIST REMOVING METHOD AND RESIST STRIPPING SOLUTION

Patent number: JP9043857
Publication date: 1997-02-14
Inventor: MINAMIHOUNOKI TAKASHI; MATSUZAKI TAKETAKA
Applicant: SHARP KK; TOHO CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: G03F7/32; G03F7/42; H01L21/027; H01L21/304; G03F7/32; G03F7/42; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42; G03F7/32; H01L21/027; H01L21/304
- european:
Application number: JP19950190352 19950726
Priority number(s): JP19950190352 19950726

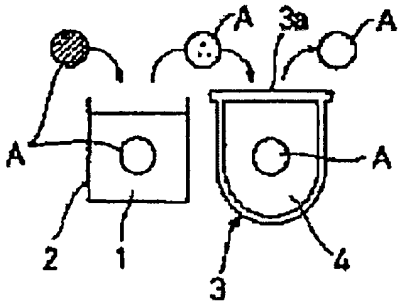
[View INPADOC patent family](#)

Report a data error here

Abstract of JP9043857

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high precision resist removal by dissolving the resist applied on a substrate with a stripping agent and cleaning the substrate with a supercritical fluid soluble in the resist and stripping solution.

SOLUTION: A material A to be cleaned (semiconductor substrate) to which the resist is stuck is dipped into the stripping solution 1 of diethylene glycol monomethyl ether heated at 40 deg.C, which is filled in a stripping vessel 2 for 2-3min. In this way, the resist applied on the material A to be cleaned is dissolved. Next, the material A to be cleaned after the resist is dissolved by the stripping solution is housed in a pressure resistant rinse vessel 3 before the vessel 3 is hermetically closed. And the material A to be cleaned is cleaned for 3min while pouring the supercritical carbon dioxide 4. After the cleaning with the supercritical carbon dioxide 4 is completed, the cover 3a of the rinse vessel 3 is opened to leave the inside of the rinse vessel 3 to ordinary temp. and pressure. Then the material A to be cleaned is dried without generating stain since the supercritical carbon dioxide 4 is instantly gasified and vaporized.



Family list

2 family member for:

JP9043857

Derived from 1 application.

[Back to JP9043857](#)

1 RESIST REMOVING METHOD AND RESIST STRIPPING SOLUTION

Publication info: **JP3265340B2 B2** - 2002-03-11

JP9043857 A - 1997-02-14

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|----------------|---------|
| G 0 3 F 7/42 | | | G 0 3 F 7/42 | |
| | | | 7/32 | |
| H 0 1 L 21/027 | | | H 0 1 L 21/304 | 3 4 1 L |
| 21/304 | 3 4 1 | | 21/30 | 5 7 2 B |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-190352

(22)出願日 平成7年(1995)7月26日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71)出願人 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区明石町6番4号

(72)発明者 南朴木 孝至

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社内

(72)発明者 松崎 威毅

千葉県袖ヶ浦市北袖10番地 東邦化学工業
株式会社千葉研究所内

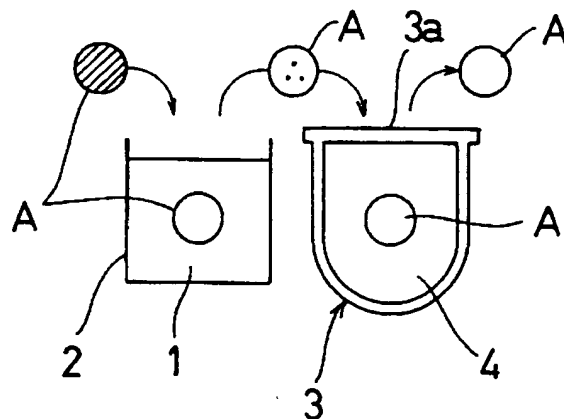
(74)代理人 弁理士 岡田 和秀

(54)【発明の名称】 レジスト除去方法およびレジスト剥離液

(57)【要約】

【課題】精度の高いレジスト除去を行えるようにする。

【解決手段】基板A上に塗布したレジストを剥離液1で溶解させたのち、基板Aを、レジストおよび剥離液1に対して溶解性を有する超臨界流体4で洗浄する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に塗布したレジストを剥離液で溶解させたのち、前記基板を、レジストおよび剥離液に対して溶解性を有する超臨界流体で洗浄することを特徴とするレジスト除去方法。

【請求項2】 前記剥離液として、グリコールエーテル系の有機溶剤を用いることを特徴とする請求項1記載のレジスト除去方法。

【請求項3】 前記超臨界流体として、二酸化炭素の超臨界流体を用いることを特徴とする請求項1記載のレジスト除去方法。

【請求項4】 基板上に付着したレジストを剥離するレジスト剥離液であって、レジスト剥離後に超臨界流体によりリンスされて、前記超臨界流体中に溶けこむ、グリコールエーテル系有機溶剤を主成分とすることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項5】 基板上に付着したレジストを剥離するレジスト剥離液であって、レジスト剥離後に超臨界流体によりリンスされる、前記超臨界流体との相溶性の良いグリコールエーテル系の有機溶剤を主成分とすることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項6】 請求項4または請求項5記載のレジスト剥離液であって、前記有機溶剤はジエチレングリコールモノメチルエーテルであることを特徴とするレジスト剥離液。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子や液晶ディスプレイなどの製造工程において、パターン形成用に用いられたレジストを基板から除去する方法、および基板上に付着したレジストを剥離するレジスト剥離液に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体基板に対してウェット方式でパターンを形成する際に用い、パターン形成後は不要になるレジストは、従来から、図3に示すように、剥離液10により溶解させ、その後、剥離液専用のリンス剤11とアルコール12と超純水13とによりリンスを行うことで除去されていた。レジストが除去された被洗浄物（半導体基板）Aは更にアルコールのペーパー14を用いて乾燥されていた。このようにして用いられるレジストの剥離液10としては、従来より各種の有機系或いは無機系の化合物が研究され、用いられてきた。

【0003】剥離液10として、実用的に用いられる例としては、従来から、有機系では、有機スルホン酸を主体とする剥離液（特開昭51-72503号公報など）があり、アルキレングリコールを主体とするものは、（特公昭43-7695号公報など）に示す剥離液があり、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の高極性溶剤を主体とするものとしては、（特開昭6

0-66424号公報、米国特許第4304681号の明細書など）に示す剥離液があり、またはγ-ブチロラクトン、N-ジメチルホルムアミド等の極性溶剤とアミノアルコールとの混合物よりなるものとしては、（特開昭64-81949号）に示す剥離液がある。このように種々の剥離液が研究、開発されており、それらの中には有効な剥離液も見いだされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、レジストの除去は、剥離液10によってレジストを溶解する工程と、剥離液10によって溶解されたレジストと剥離液10とをリンス剤11とアルコール12と超純水13とによって洗浄する工程と、ペーパー14によって乾燥する工程とからなっており、剥離液が高い剥離効果を発揮できるようになっても、洗浄工程や乾燥工程もそれに伴って進歩しなければ、微細化の進んだ半導体の製造工程において精度の高いレジスト除去を行うことができなかった。

【0005】具体的には、

- ・パターン細部に対するリンス剤11、アルコール12、および超純水13の浸透不足に起因するレジストや剥離液10の残存や再付着、
- ・アルコールペーパー14を用いた乾燥工程にある程度の時間を要するために、乾燥工程中に被洗浄物Aの表面にシミが発生する、

といった問題を生じさせていた。**【0006】**さらには、従来のレジスト除去方法では、

- ・レジスト溶解、洗浄、乾燥の各工程に多数の処理槽が必要であって、処理設備の設置コストが高くなるうえ、これら設備の設置に大きな面積を必要とする、
- ・引火性の高い有機溶剤を用いるために作業の危険性が高い、
- ・洗浄に高価な超純水を多量に必要とするので、その分処理コストが上昇する、
- ・大量の廃液が発生して、その処理が煩雑となる、

等の問題もあった。

【0007】したがって、本発明においては、粘度が低く、対象物に対して浸透しやすい特徴を有する超臨界流体に着目し、この超臨界流体を用いて、精度の高いレジスト除去を達成することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、本発明においては、基板上に塗布したレジストを剥離液で溶解させたのち、前記基板を、レジストおよび剥離液に対して溶解性を有する超臨界流体で洗浄することに特徴を有している。

【0009】超臨界流体とは、次のように定義されている。すなわち、物質には気体と液体とが共存できなくなる固有の最高温度および最高圧力を持っており、それぞれ臨界温度、臨界圧力と呼んでおり、さらには、物質が

臨界温度、臨界圧力の状態になる点を臨界点と呼んでいる。超臨界流体とは、物質が臨界点を越えた温度ないし圧力の領域にある状態を称して定義されている。

【0010】このように定義される超臨界流体には、
・気体と液体の中間の性質を有しており、微細な部分にも浸透可能である、
・拡散係数が高く溶解した汚染物を素早く分散することができる、
・常温、常圧にもどすことによりガス状になり、直ちに蒸発乾燥させることができる、
といった特徴を有している。

【0011】このような特徴を有する超臨界流体によって、レジスト溶解済みの基板を洗浄すれば、微細なパターン細部に入り込んだレジストや剥離液にまで超臨界流体が浸透して、残存したり再付着するレジストや剥離液を溶解させることで、これらを洗い流すことができる。さらには、洗浄後、超臨界流体を常温常圧に戻すことで瞬時に蒸発させることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。まず、本発明のレジスト洗浄方法に適した超臨界流体および剥離液の選定を説明する。

【0013】超臨界流体の選定条件としては、

・安全性が高いこと、
・扱い易い臨界点を有していること、
・安価で経済的であること、
等が挙げられる。これらの諸条件を満たす物質として、二酸化炭素、亜硫酸ガス、亜酸化窒素、エタン、プロパン、フロンガスといった物質が挙げられる。その中でも二酸化炭素（炭酸ガス）が最も適している。これは以下の理由によっている。すなわち、二酸化炭素は生物に対*

*してほとんど無害であるうえ、臨界点も31℃、70気圧と比較的扱い易くなっており、さらには、安価で入手が容易な物質である。このような理由により、本実施例では、超臨界流体として二酸化炭素を採用している。しかしながら、上記に掲げた二酸化炭素以外の物質でも超臨界流体の洗浄体として用いることができるのはいうまでもない。

【0014】一方、剥離液の選定条件としては、

・レジストに対する剥離性（溶解性）が高いこと、
10 ・超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性が高いこと、
・安全性が高いこと、

等が挙げられる。これらの諸条件を満たす物質として、グリコールエーテル系（グリコールジエーテル系を含む）、ケトン系、ラクトン系、エーテル系、フォルムアミド系、窒素含有物系の有機溶剤が挙げられる。

【0015】そして、安全性を鑑みて、グリコールエーテル系、エーテル系、窒素含有物系の各溶剤が候補として挙げられる。これらの候補をレジストに対する溶解性（剥離性）、超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性で比較した結果を次の表1に示す。

【0016】なお、レジストに対する剥離性は次のようにして比較した。すなわち、被洗浄物（半導体基板）A上にレジストのみを塗布した試料を、25℃、3分（量産ベースの剥離時間の目標は通常8分）の浸漬条件で各剥離液に浸漬し、レジストの剥離性を比較した。また、超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性は、溶解度を10mol%以上を有し、かつ均一に溶解するものに◎を、溶解度が10mol%以上あるものの均一に溶解しないものに○を、それぞれ記入した。

【0017】

【表1】

| 分 類 | 例 示 物 質 | レジスト溶解性(剥離) | 超臨界二酸化炭素 |
|------------|---------------------|-------------|----------|
| グリコールエーテル系 | ジエチレングリコールモノメチルエーテル | ◎ | ◎ |
| エーテル系 | テトラヒドロフラン | ◎ | ○ |
| 窒 素 含 有 物 | N-メチル2ピロリドン | ◎ | ○ |
| ラ ク ト ン 系 | γ-ブチロラクトン | ◎ | ○ |

【0018】この表から明らかなように、グリコールエーテル系の有機溶剤がレジスト溶解性（剥離性）、超臨界流体（二酸化炭素）に対する溶解性においても優れていることがわかる。

【0019】しかしながら、グリコールエーテル系の有機溶剤は、超臨界二酸化炭素と併用する剥離液として有効な物質であって、表1中に記載された他の物質も、超臨界流体と併用する剥離液として用いることができるのはいうまでもない。

【0020】次に、グリコールエーテル系の有機溶剤の中でどの物質が超臨界二酸化炭素と併用する剥離液とし

て有効であるかを検討した結果を説明する。

【0021】グリコールエーテル系の有機溶剤は次の①式で表される。

【0022】 $R-O(EO又はPO)_n-R' \cdots \textcircled{1}$

この①式では、例えば、

$R: CH_3$ 基

$() : EO = C_2H_4O$

$n : 2$

$R' : H$

とした場合には、ジエチレングリコールモノメチルエーテル： $CH_3O(C_2H_4O)_2H$ となる。

【0023】剥離液としての有効性はレジスト溶解性(剥離性)および引火点で判定した。

【0024】また、レジスト溶解性(剥離性)の判定は次のように行った。

【0025】すなわち、判定に供する試料としてA品とB品とを用意した。A品とは、半導体基板にレジストを塗布したのち、紫外線硬化させ、その後、ハロゲン系ガスでドライエッチングを行い、 O_2 ガスでプラズマ処理したものを指している。また、B品とは半導体基板にレジストを塗布したのち紫外線硬化させたものを指して*10

*る。そして、これらA品、B品を25℃、3分間で各グリコールエーテル系の各剥離液に浸漬した。

【0026】その判定結果を次の表2に示す。なお、図中◎は完全にレジストが溶解されて剥離していることを示し、○はリフトオフ状態で剥離できていることを示し、△はレジスト残りがあることを示し、×はレジストが全く剥離されていないことを示している。また、引火点は高いほど扱い易いことを示している。

【0027】

【表2】

| EO/PO | | R | | CH ₃ | | | | | | C ₂ H ₅ C ₃ H ₇ | | C ₄ H ₉ | | | | | |
|---------------------------------|----|-----|------------|-----------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|---|------------|-------------------------------|-----------------|------------|---|--|--|
| | | R' | | H | | | CH ₃ | | | H | | | CH ₃ | | | | |
| | | n | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 | 引火点 (℃) | A品の 剥離性 | B品の 剥離性 | | | |
| C ₂ H ₄ O | 1 | 43 | ○ | ◎ | | | | | | 69 | × | ◎ | 85 | × | △ | | |
| | 2 | 93 | ○ | ◎ | 57 | × | ◎ | | | 116 | × | ◎ | | | | | |
| | 3 | 118 | × | ◎ | | | | | | | | | | | | | |
| | 4~ | | | | 147 | × | × | | | | | | | | | | |
| C ₃ H ₈ O | 1 | 34 | × | ◎ | | | | | | 62 | × | ◎ | | | | | |
| | 2 | | | | 56 | × | × | | | 106 | × | △ | | | | | |
| | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4~ | | | | | | | | | | | | | | | | |

【0028】この表から明かなように、レジストの溶解性(剥離性)、引火点からみて、ジエチレングリコールモノメチルエーテルとトリエチレングリコールモノメチルエーテルとが有効であることがわかり、これらの物質のうち、レジストの溶解性(剥離性)から見てジエチレングリコールモノメチルエーテルの方が優れていることがわかる。なお、これらの物質(ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル)は比較的安価で経済性にも優れていることが知られている。

【0029】このようにして選定した剥離液(ジエチレングリコールモノメチルエーテル)が超臨界二酸化炭素に対してどの程度の溶解性を有するかを測定した結果を図2のグラフに示す。この測定は比較的扱い易い80~100kgf/cm²の超臨界二酸化炭素に対して温度を変動させたときの溶解性の変化を示している。

【0030】この図から明かなように、比較的扱い易い状態である40℃±5℃、90~100kgf/cm²の加熱加圧状態の超臨界二酸化炭素に対してジエチレングリコールモノメチルエーテルは、10mol% (この溶解度は高精度の洗浄に必要とされる溶解度の目標値

30 である)以上の溶解度が得られることがわかる。

【0031】次に、本発明によるレジスト除去方法を図1に基づいて説明する。まず、レジスト付着状態の被洗浄物(半導体基板)Aを、40℃に加熱されたジエチレングリコールモノメチルエーテルの剥離液1が充填された剥離槽2に3分間浸漬する。これによって被洗浄物Aに塗布されたレジストを溶解させる。ジエチレングリコールモノメチルエーテルは上述したように、レジストの溶解性が高いので、レジストは確実に溶解される。

【0032】剥離液1によってレジストが溶解した被洗浄物Aを耐圧性のリンス槽3に収納したうえでリンス槽3を密封する。そして、リンス槽3に100気圧(ほぼ100kg/cm²)40℃の超臨界二酸化炭素4を注入しながら3分間洗浄する。

【0033】超臨界二酸化炭素4の注入量は、リンス槽3の内容積/min、程度が適当である。また、100気圧、40℃の超臨界二酸化炭素4は作り易いため、比較的簡単な製造設備でもって超臨界二酸化炭素4を供給することができる。

【0034】40℃、100気圧状態の超臨界二酸化炭素4では、ジエチレングリコールモノメチルエーテルの

剥離液1に対して18.63mol%という高い溶解度が得られる(図2参照)。また、超臨界二酸化炭素4は、高い浸透性と拡散性を備えている。そのため、超臨界二酸化炭素4は被洗浄物Aに形成したパターン細部まで浸透して、レジストや剥離液1の洗い出しを行うことができる。したがって、微細なパターンが形成された被洗浄物Aであっても、レジストや剥離液1は精度高く洗浄されることになる。

【0035】超臨界二酸化炭素4による洗浄が終了すると、リンス槽3の蓋3aを開放して、リンス槽3内部を常温常圧に戻す。すると、超臨界二酸化炭素4はほとんど瞬時に気体になって蒸発するので、被洗浄物Aは表面にしみが生じることなく乾燥する。またこのとき、蒸発して拡散する超臨界二酸化炭素4は生物に対してはほぼ無害であるので、特別な排気設備等を設ける必要はない。

【0036】本発明の剥離効果をさらに向上させるためには、超臨界二酸化炭素4による洗浄作業の前に、ジエチレングリコールモノメチルエーテルの剥離液1'を注入した別の剥離槽2' (図示省略) を用意して、その剥離槽2' に被洗浄物Aを収納して、剥離液1' で被洗浄物Aをリンスするようにしてもよい。このようにすることにより、耐圧性リンス槽3へのレジストの持ち込みを無くして、超臨界二酸化炭素4による被洗浄物Aのリンス効果を高めることができる。なお、この場合、リンスに使用した剥離液1' は剥離槽2に再投入し、レジスト溶解用の剥離液1として再利用することもできる。

【0037】ところで、本発明では、必要に応じて剥離液1にアミン類、界面活性剤等を混入させてもよい。

【0038】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、次のような効果が得られる。

【0039】(1)浸透力、拡散力の高い超臨界流体でレ

ジストおよび剥離液を除去洗浄するので、被洗浄物の微細パターン部分でも高精度に除去することが可能となる。

【0040】そのため、今後、半導体デバイス等の集積度が上がるにともなう加工パターンの寸法はますます微細化して加工寸法精度に対する要求が厳しくなる傾向において、本発明のレジスト除去方法は非常に有効となる。

【0041】(2)超臨界流体は瞬間的に乾燥できるので基板表面にシミを発生させることがなくなる。

【0042】(3)超臨界流体を用いる分、取り扱い上、危険である有機溶剤の使用量が減少して、爆発、火災等の危険性が低くなる。

【0043】(4)超臨界流体を用いることで廃液量を減少させることができ、その分、廃液処理コストを低減できる。

【0044】(5)洗浄工程の設備として、最小限超臨界流体用の処理槽だけを用意すればよいので、処理設備の設置コストの低減および装置占有面積の縮小を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るレジスト除去方法を実施する装置を示す図面である。

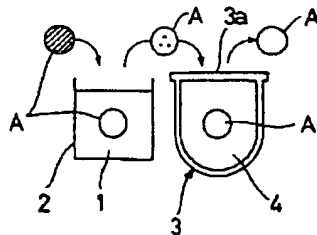
【図2】超臨界二酸化炭素とジエチレングリコールモノメチルエーテルの剥離液との間の溶解度を示す図である。

【図3】従来例のレジスト除去方法を実施する装置を示す図面である。

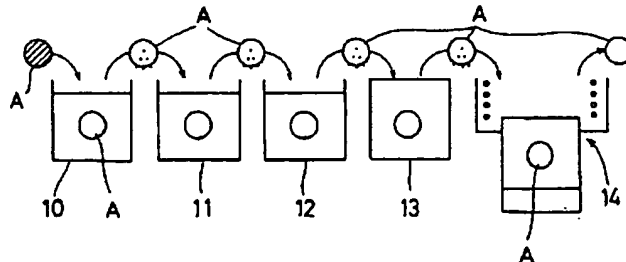
【符号の説明】

- 1 剥離液
4 超臨界二酸化炭素
A 被洗浄物

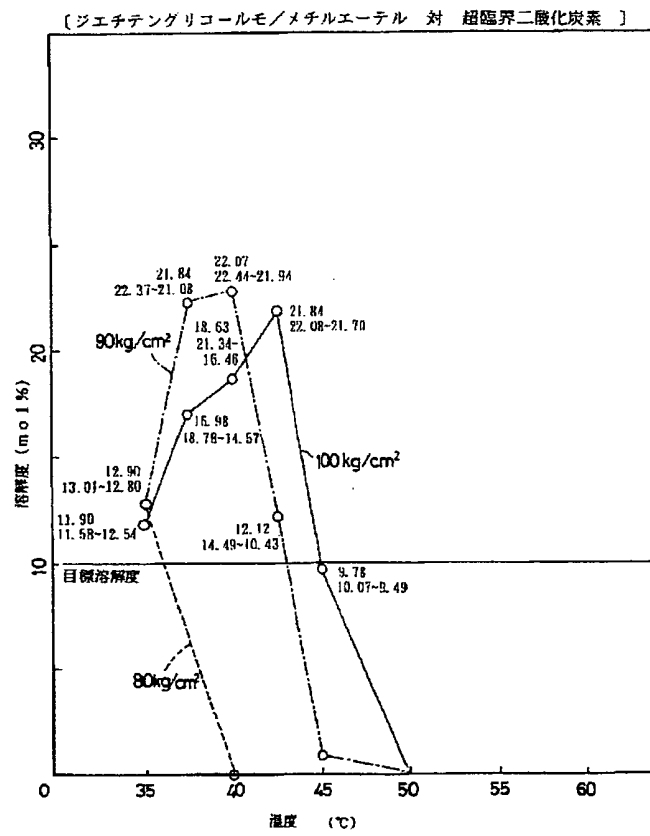
【図1】



【図3】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)